

УДК 543.423; 543.72

ОСОБЕННОСТИ ОПТИЧЕСКОГО ЭМИССИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА ТИПА SPECTROLAB. НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ДЛЯ АНАЛИЗА СТАЛЕЙ И ЧУГУНОВ

*M.Kettennis**SPECTRO Analytical Instruments GmbH & Co. KG
Boschstraße 10, D-47533, Kleve, Germany
info@spectro.com*

В статье описаны конструктивные особенности оптического эмиссионного спектрометра типа SPECTROLAB. Описана возможность анализа растворенных и нерастворенных примесей. Показаны примеры долговременной стабильности прибора для анализа сплавов на основе железа. Приведены аналитические характеристики анализа примесных и легирующих элементов в сплавах на основе железа.

Марсель Кеттеннис – начальник отдела развития искровых спектрометров компании SPECTRO AI, Клеве, Германия.

Область научных интересов: искровая оптическая спектрометрия.

Автор более 150 статей.

Основное требование к анализу с использованием искрового оптического эмиссионного спектрометра – точность анализа. Нормы DIN 55 350 описывают обычно используемое и понятное определение «точность» как «принятое истинное значение», что означает значение, полученное, например, с использованием стандартных образцов. Однако стандартные образцы являются гарантией правильного анализа не во всех случаях. Состав и структура стандартных образцов часто отличаются от анализируемых объектов (например, производственных проб). Цель современных оптических эмиссионных спектрометров – уменьшить влияние структуры и состава (матричные эффекты) на результаты анализа.

SPECTROLAB объединяет в себе традиционные технологии, такие как NEPS – высокоэнергетическое предварительное обжигание (достижение стационарной фазы путем подплавления небольшой порции пробы, что позволяет снизить

влияние структуры образца) и новые технологии, рассмотренные ниже.

Цифровой генератор

Цифровое управление источником возбуждения искры позволяет практически свободно выбирать форму кривой тока, что гарантирует оптимальный подбор уровня тока источника, продолжительности и необходимый потенциал возбуждения линии спектра. При этом матричные эффекты снижаются, т.к. новая технология источника менее зависима от электросопротивления пробы.

Переменная маска

Большое влияние на правильность анализа оказывает область плазмы, которую наблюдают и регистрируют.

Для углерода и некоторых других легирующих элементов нельзя пренебрегать эффектами влияния области наблюдения плазмы.

Для определения углерода в чугуне (2-4.5 % C) и стали (0.2-1 % C) наблюдение за плазмой должно быть отлично по сравнению с наблюдением при анализе таких элементов, как сера, фосфор, мышьяк и т.д. Спектральные линии таких элементов, как сера, фосфор или мышьяк, необходимо регистрировать из области плазмы, близкой к электроду, в то время как при определении углерода в зависимости от аналитической линии необходимо выбирать участок плазмы или рядом с поверхностью образца, или между электродом и образцом.

Для объединения в одном приборе возможности наблюдения за различными областями плазмы компания SPECTRO разработала запатентованную технологию, позволяющую наблюдать за

двумя областями плазмы в зависимости от аналитической задачи и выбранных спектральных линий (рис. 1).

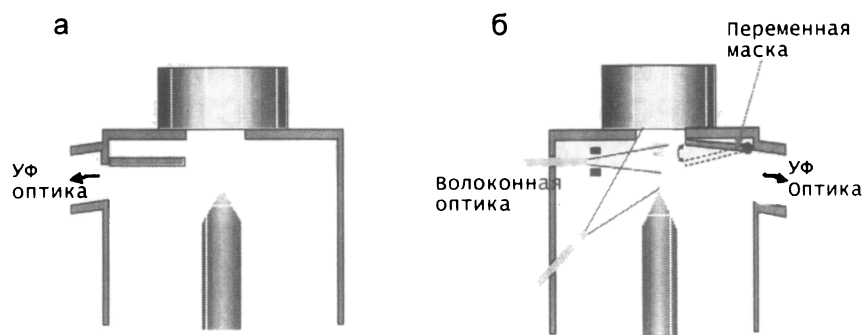


Рис. 1. Традиционный искровой стэнд с маскированным наблюдением плазмы (а); искровой стэнд с функцией переменной маски и мультиоптической системой (б)

Два различных положения маски используют в одном измерительном цикле.

Для оптимального определения ультранизких содержаний углерода используется спектральная линия С 133, которая из-за высокого потенциала возбуждения требует наблюдения из области плазмы у поверхности пробы.

Мультиоптическая система

Спектрометры с одной оптической системой имеют компромисс между разрешающей способностью, спектральными порядками и эффективностью дифракционной решетки для определенного диапазона длин волн. Сложность спектра возрастает к более низким длинам волн. По этой причине компания SPECTRO решила использовать до четырех оптических систем в одном спектрометре (рис. 2).

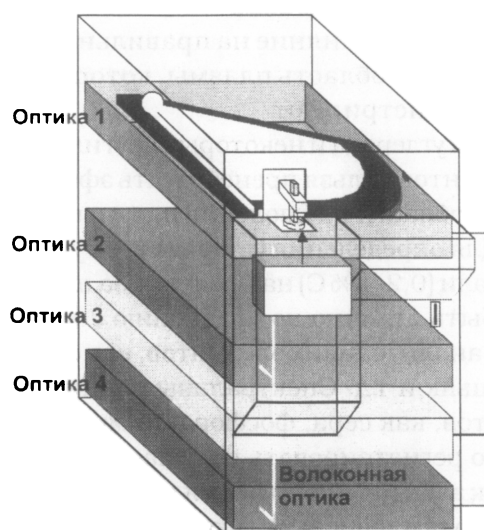


Рис. 2. Мультиоптическая система

Каждая из систем имеет решетку, оптимизированную для определенного диапазона длин волн. При этом для отказа от использования оптических фильтров, снижающих эффект спектральных наложений, используют спектральные линии первого порядка. Если для разрешения линий необходимо использовать более высокий спектральный порядок, то используют второй порядок.

Спектроскопия временного разрешения (TRS-SAFT¹)

Для улучшения возможности анализа следовых концентраций и в то же время сохранения преимуществ униполярного возбуждения искры в атмосфере инертного газа компания SPECTRO в 1988 г. впервые представила технику задержки в интегрировании сигнала (SAFT) в своих спектрометрах (сегодня более распространенное название этой технологии TRS).

Используя технологию SAFT для атомных спектральных линий, можно устранить основную часть фоновой и ионной составляющих. В дополнение к этому принят во внимание эффект послесвечения. Этот эффект усилен благодаря способности нового цифрового генератора к быстрому и хорошо задаваемому выключению тока.

Спектроскопия временного разрешения используется также для снижения или устранения наложения линий спектра с более высокими потенциалами возбуждения, чем анализируемая линия.

Анализ единичного искрового разряда

Определение формы, в которой примесь нахо-

¹ TRS – Time Resolved Spectroscopy – Спектрометрия временного разрешения сигнала.
SAFT – Spark Analysis For Traces – Искровой анализ следовых содержаний.

дится в анализируемом образце, имеет существенное значение. При введении алюминия в сталь как легирующего компонента технологи стараются добиться однородного распределения алюминия в расплаве. Несмотря на вакуумирование и другие способы, призванные обеспечить отсутствие контакта вводимого металла с воздухом, в стали всегда присутствуют, кроме металлического (растворенного) алюминия, оксиды и нитриды алюминия (нерастворенный алюминий). Присутствие нерастворенного алюминия приводит к наличию в конечном продукте включений, что ухудшает прочностные характеристики стали.

Классические методы аналитической химии позволяют определять кислоторастворимый алюминий (металлический алюминий и его нитриды) и кислотонерастворимый алюминий, представленный в оксидной форме. Долгое время с помощью искрового эмиссионного спектрального анализа не представлялось возможным определять форму анализируемого элемента.

Разработанная компанией SPECTRO технология анализа единичного искрового разряда – Single Spark Evaluation (SSE) – позволяет определять, в каком виде элемент находится в пробе.

SSE подразумевает разрешенное во времени мультиспектральное детектирование интенсивности индивидуальной эмиссии от каждой единичной искры.

Эксперименты с металлическими образцами показали, что распределение интенсивности единичных искровых разрядов удовлетворительно описывается распределением Гаусса, если контролируемый элемент гомогенно распределен в пробе. Негомогенные примеси, такие как включения, вызывают отклонение от Гауссиана, что позволяет их обнаружить. Более того, использование технологии SSE позволяет построить различные градуировочные кривые как для растворенных составляющих, так и для нерастворенных.

На рис.3 и 4 приведены изображения распределения амплитуд импульсов единичных искровых разрядов и распределение их по закону Гаусса для гомогенной составляющей – железной матрицы и негетогенных включений – нерастворенного алюминия.

Проведенные исследования по анализу нерастворенного алюминия в стали показали удовлетворительное согласование результатов с альтернативными методами анализа.

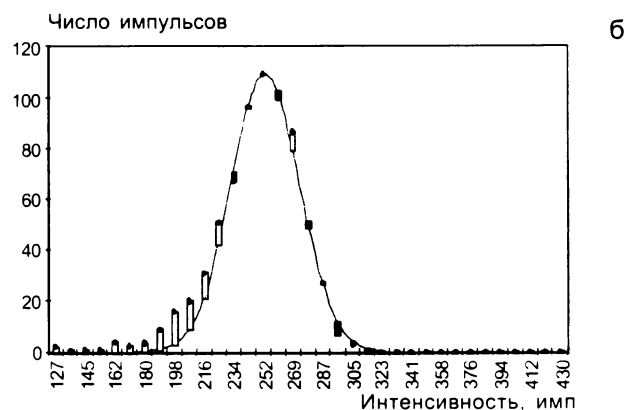
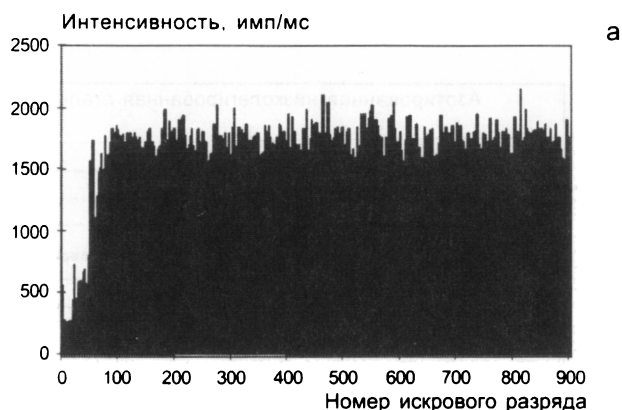


Рис.3. Распределения амплитуд импульсов единичных искровых разрядов(а) и распределение их по закону Гаусса (б) для гомогенной составляющей - железной матрицы

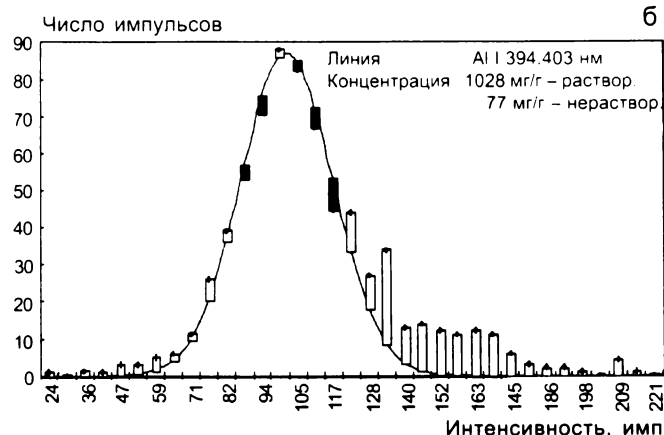
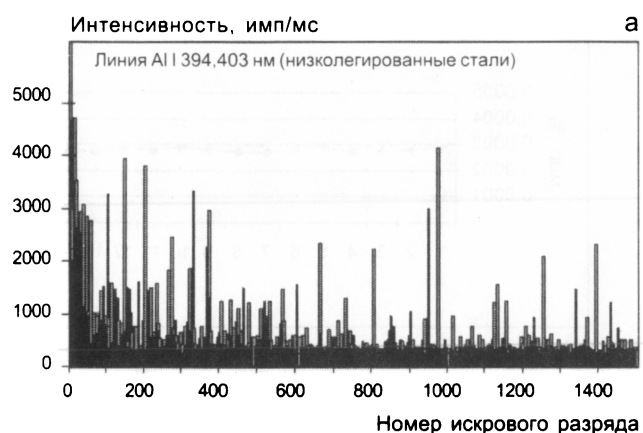


Рис.4. Распределения амплитуд импульсов единичных искровых разрядов(а) и распределение их по закону Гаусса (б) для негетогенной составляющей - включений нерастворенного алюминия

Стабильность

Для обеспечения и поддержания точности анализа необходимы как кратковременная, так и долговременная термостабильность.

Хорошая кратковременная термостабильность снижает необходимость проведения множества параллельных измерений, долговременная термостабильность уменьшает потребность в коррекции дрейфа.

Конструкция SPECTROLABa обеспечивает прекрасную температурную стабильность. Прибор может работать без рекалибровки в диапазоне температур от +15°C до +40°C, допускаются изменения температуры в течение дня $\pm 10^\circ\text{C}$ и

скорость изменения температуры $2^\circ\text{C}/\text{час}$.

На рис.5 представлены графики типичной долговременной стабильности для чугунов и низколегированных сталей.

Аналитические характеристики

Для получения полной информации о возможностях оптического эмиссионного спектрометра типа SPECTROLAB для анализа различных сплавов на основе железа была проведена серия анализов. По полученным результатам были рассчитаны аналитические характеристики, такие как предел обнаружения и сходимость, приведенные в таблице.

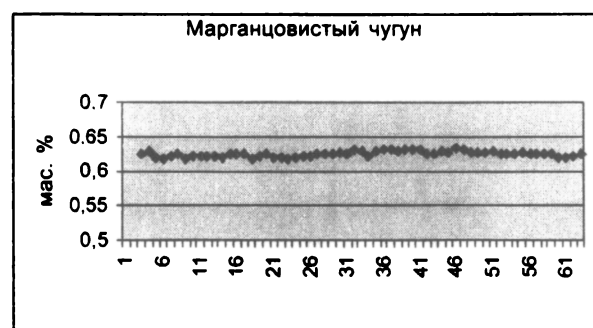
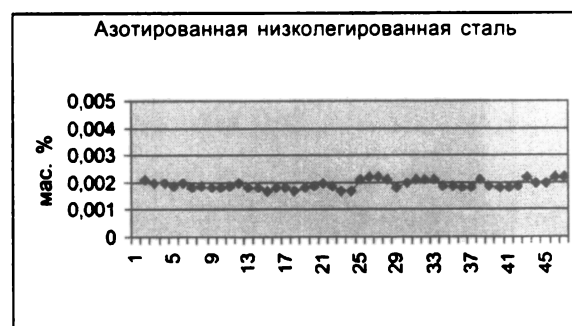
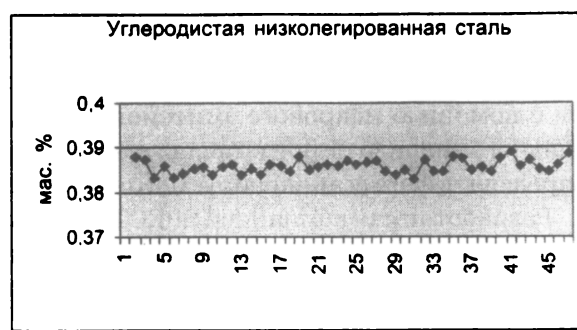
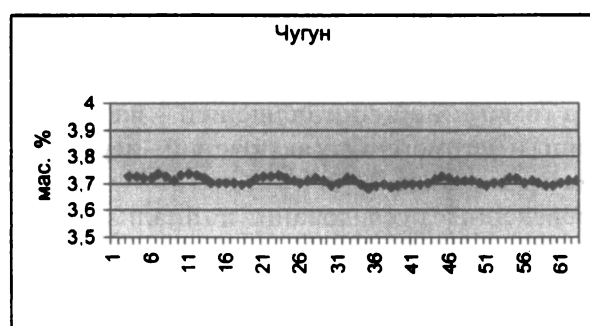


Рис.5. Долговременная стабильность при определении углерода в чугуне и низколегированных сталях

Таблица

Сходимость и пределы обнаружения при анализе сплавов на основе железа

Элемент	Al	As	B	Bi	C	Ca	Ce	Co	Cr	Cu	La	Mg	Mn	Mo	N	Nb
Число линий					2			2	2+t	2			2+t	2(3)		
Концентрационный диапазон для линии	0,0005- 2	0,0003- 0,2	0,0001- 1	0,0003- 0,3	0,0001- 7	0,0001- 0,3	0,0004- 0,3	0,0002- 30	0,0002- 40	0,0005- 10	0,000- 0,1	0,0001- 0,2	0,0001- 30	0,0002- 10(15)	0,0006- 1	0,0002- 5
Диапазон градуирования	0,0001- 2	0,0003- 0,2	0,0001- 0,1	0,0003- 0,4	0,0002- 4,4	0,0001- 0,012	0,0002- 0,12	0,0002- 18	0,0015- 32	0,0001-8	0,0001- 0,027	0,0002- 0,12	0,0003- 20	0,0006- 9,5	0,0005- 0,4	0,0002- 3
Стандартный	2	4	1	10	5	0,5 x	12 x	10	5	1,5	5 x	2	3(t) 5 x	3		3
С использованием функции спектральной временного разрешения (TRS)	0,5	3	0,7	3	1	0,3 x	4 x	2	2 (t)	0,5	1	0,2 x	1(t) 5 x	2	6	2
Обнаружения (TRS)																
Уровень концентраций, мас. %																
0,001	0,0005 x	0,00015	0,00005	0,00015 x	0,00005	0,00006	0,0002 x	0,0001 x	0,0002	0,0001		0,0001	0,0001 t	0,0002	0,0002	0,0002
0,002	0,0001	0,0002	0,00005	0,00015 x	0,00008	0,00012	0,0003 x	0,0001 x	0,0002	0,0001		0,0002	0,0001 t	0,0002	0,0002	0,0002
0,005	0,00015	0,0003	0,00007	0,0002 x	0,0002	0,0003	0,0004	0,0002 x	0,0002	0,0001		0,0003	0,0001 t	0,0002	0,0003	0,0002
0,01	0,0003	0,0005	0,0001	0,001	0,0003	0,0005	0,0005	0,0003	0,0003	0,0002	0,0005	0,0005	0,0002 t	0,0003	0,0003	0,0003
0,02	0,0006	0,0007	0,0002	0,001	0,0005		0,001	0,0004	0,0004	0,0003		0,001	0,0004	0,0006	0,0005	0,0004
0,05	0,0008	0,001		0,0015	0,001		0,0025	0,0006	0,0005	0,001		0,0015	0,0007	0,001	0,001	0,0015
0,1	0,001				0,002			0,001	0,001	0,0015		0,003	0,0009	0,0015	0,0015	0,002
0,2	0,002							0,002	0,0015	0,002		0,006	0,0014	0,002	0,002	0,003
0,3	0,003				0,0025			0,003	0,0015	0,003			0,0025	0,003	0,003	0,004
0,5	0,005				0,004			0,004	0,003	0,004			0,003	0,003		0,005
1	0,008				0,008			0,006	0,004	0,008			0,006	0,006		0,008
2					0,01			0,012	0,015	0,015			0,014	0,012		0,02
4					0,02			0,03	0,015	0,03			0,025	0,025		0,04
5								0,03	0,015	0,04			0,04	0,04		0,05
10								0,06	0,03	0,05			0,05	0,06		
20								0,12	0,06				0,12			
30									0,07							
40									0,12							

Сходимость

Обозначения:

t = линия для анализа следовых содержаний.

x = сходимость, достигнутая с использованием TRS.

Уровень сходимости гарантируется для гомогенных проб.

Стандартное отклонение получено по результатам 10 последовательных измерений.

Окончание табл.

Сходимость и пределы обнаружения при анализе сплавов на основе железа

Элемент	Ni	P	Pb	S	Sb	Se	Si	Sn	Ta	Te	Ti	V	W	Zn	Zr
Число линий	3						2					1(2)			
Концентрационный диапазон для линии	0,0003-50	0,0002-2,7	0,0002-0,5	0,0001-0,5	0,0005-0,5	0,0005-0,5	0,0003-20	0,0003-1	0,002-4	0,0005-0,3	0,0005-0,3	0,0001-5(10)	0,001-20	0,0001-0,3	0,0002-0,5
Диапазон градуирования	0,0003-46	0,0002-2,7	0,0002-0,34	0,0003-0,33	0,0005-0,2	0,0001-0,12	0,0003-19	0,0003-0,25	0,0015-0,75	0,0002-0,07	0,0002-0,07	0,0001-10	0,001-20	0,0001-0,04	0,0001-0,2
Стандартный	10	3	10	2	10	5	10	3	30	10	10	3	20	1	10
С использованием функции спектроскопии временного разрешения (TRS)	3	2	2	2	5	5	3	3	15	5	5	1	10	1	2
Уровень концентраций, %	Сходимость														
0,001	0,0002	0,0001	0,0002	0,0001	0,0003 x	0,0003	0,0003	0,0002	0,0005 x	0,0003 x	0,0003 x	0,0001 t	0,0006 x	0,00005	0,0001
0,002	0,0002	0,0001	0,0002	0,0002	0,0003 x	0,0003	0,0003	0,0002	0,0007 x	0,0004 x	0,0004 x	0,0001 t	0,0006 x	0,0001	0,0002
0,005	0,0002	0,0002	0,0003	0,0003	0,0004		0,0003	0,0002	0,0007 x	0,0005 x	0,0005 x	0,0002	0,0006 x	0,0002	0,0003
0,01	0,0003	0,0003	0,001	0,0005	0,0005		0,0004	0,0002	0,001	0,001	0,001	0,0002	0,0008 x	0,0004	0,0005
0,02	0,0003	0,0003	0,0012	0,001	0,0008		0,0005	0,0004	0,002	0,001	0,001	0,0004	0,001	0,0008	0,0008
0,05	0,0008	0,001	0,0025	0,002	0,0015		0,0008	0,0005	0,002	0,002	0,002	0,001	0,0015	0,002	0,0012
0,1	0,001	0,0015	0,004	0,004			0,0015	0,001	0,003		0,0005-0,3	0,0015	0,0015		0,002
0,2	0,002	0,002	0,008	0,008			0,0025	0,002	0,003		0,0002-0,07	0,002	0,002		
0,3	0,0025	0,003	0,012	0,01			0,003	0,004	0,004			0,0025	0,003		
0,5	0,003	0,006					0,004	0,0075	0,005		10	0,003	0,004		
1	0,006	0,014					0,006				5	0,006	0,008		
2	0,01						0,01		0,02			0,012	0,016		
4	0,02						0,02					0,032	0,03		
5	0,03											0,04	0,03		
10	0,05												0,08		
20	0,1												0,12		
30	0,16														
40															

Обозначения:

t = линия для анализа следовых содержаний.

x = сходимость, достижимая с использованием TRS.

Уровень сходимости гарантируется для гомогенных проб.

Стандартное отклонение получено по результатам 10 последовательных измерений.

Выводы

Оптический эмиссионный спектрометр типа SPECTROLAB позволяет проводить точный анализ основных и следовых компонентов в различных матрицах. Надежная конструкция спектрометра позволяет анализировать до 1000 образцов в сутки. Прекрасные аналитические характеристики анализа сплавов на основе железа, приведенные в статье, достигаются благодаря отличительным характеристикам SPECTROLABA.

Мультиоптическая система обеспечивает:

- использование дифракционных решеток высокого разрешения (до 3600 штрихов/мм);
- оптимальное разрешение в низких спектральных порядках;
- рабочий диапазон длин волн от 120 (160) до 800 нм.

Цифровой источник искрового разряда гарантирует:

- высокую разрешающую способность;
- улучшение точности;
- улучшение пределов обнаружения;
- снижение межэлементных влияний: улучшение правильности;
- улучшение стабильности;

- короткое время анализа.

Спектроскопия временного разрешения сигнала

Задержка времени интегрирования сигнала позволяет уменьшить ионную и фоновую составляющие, что способствует:

- улучшению пределов обнаружения;
- снижению межэлементных влияний.

Переменная маска

Запатентованное устройство для наблюдения за определенной областью плазмы для различных элементов обеспечивает:

- снижение межэлементных (матричных) эффектов;
- улучшение правильности определения, например углерода в сталях и чугуна;
- снижение пределов обнаружения и снижение энергию возбуждения при определении низких содержаний углерода;

SSE – обработка единичного искрового разряда - обеспечивает:

- улучшение точности;
- количественное определения растворенных и нерастворенных компонентов;
- обнаружение включений.

* * * * *

FEATURES OF AN OPTICAL EMISSION SPECTROMETER SUCH AS SPECTROLAB. NEW OPPORTUNITIES FOR THE ANALYSIS OF STEEL AND CAST IRON

M.Kettennis

Construction features of optical emission spectrometer SPECTROLAB is described. Opportunity of analysis of homogeneities and non-homogeneities of analyte concentration is reduced. Examples of long-term stability of steel and Iron analysis are showed. Analytical characteristics of analysis of impurity and alloying elements in Iron alloy are considered.
